

## 滇虎榛中的化学成分

叶海亚\* 陈昌祥 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

## THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM OSTRYOPSIS NOBILIS

YE Hai-Ya\*, CHEN Chang-Xiang, HAO Xiao-Jiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 榛科, 滇虎榛, 化学成分

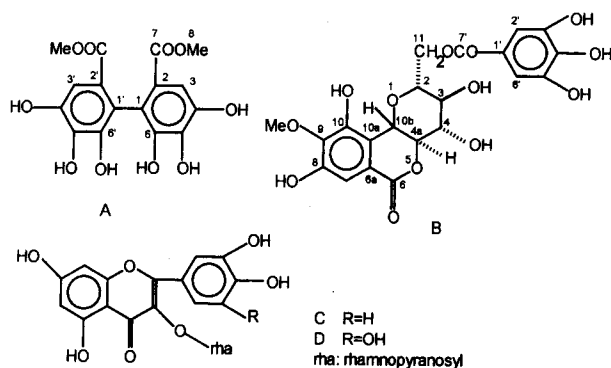
Key words Corylaceae, *Ostryopsis nobilis*, Chemical constituents

榛科(Corylaceae)虎榛子属(*Ostryopsis*)是我国特有属, 仅 2 种。滇虎榛民间用茎皮入药, 有接骨止血之功效(昆明植物研究所编, 1991), 国内外尚无化学成分的研究报道。

采自云南丽江产滇虎榛(*Ostryopsis nobilis* Balf. f. et W. W. Smith)枝叶, 取干粉末 4 kg, 用甲醇回流提取得 623 g 浸膏, 溶于水中, 分别用氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 各得 37.3g, 24.5 g 和 177.5 g 萃取物。乙酸乙酯萃取物 24 g, 经硅胶柱层析氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物 A(32 mg), B(56 mg), C(547 mg), D(120 mg)4 个成分。

化合物 A: 无色针状结晶(Petrol-EtoAc)。mp 187~190℃。FAB-MS( $m/z$ ): 367( $M+1$ )<sup>+</sup>(75%),  $M^+$  366( $C_{16}H_{14}O_{10}$ ), 183( $C_8H_7O_5$ )<sup>+</sup>(100%)。<sup>1</sup>H NMR(400MG, DMSO):  $\delta$ 6.94(2H, s, H-3 and H-3'), 3.67(6H, s, 3H-8 OCH<sub>3</sub>; 3H-8' OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR(100.6MHz, DMSO):  $\delta$ 108.68(C-1'), 119.55(c-2, 2'), 108.68(C-3, 3'), 145.63(C-4, 4'), 138.49(C-5, 5'), 145.63(C-6, 6'), 166.43(C-7, 7'), 51.59(C-8, 8')。以上数据说明化合物 A 为(R)-六羟基联苯邻二甲酸甲酯 [dimethyl (R)-hexahydroxy diphenolate]。与文献(Fumio Hashimoto 等, 1989)报道数据基本一致。

化合物 B: 无色针晶(MeOH-CHCl<sub>3</sub>)。mp 169~172℃。FAB-MS( $m/z$ ): 481[ $M+1$ ]<sup>+</sup>(100%)。  $M^+$ 480( $C_{21}H_{20}O_{13}$ )<sup>+</sup>。EIMS(70eV,  $m/z$ ): 328( $C_{14}H_{15}O_9$ )<sup>+</sup>(87%), 310( $C_{14}H_{14}O_8$ )<sup>+</sup>(14%), 237( $C_{11}H_9O_6$ )<sup>+</sup>(34%), 208( $C_{10}H_8O_5$ )<sup>+</sup>(100%), 170( $C_7H_6O_5$ )<sup>+</sup>(76%), 153( $C_7H_5O_4$ )<sup>+</sup>(84%)。 <sup>1</sup>H NMR(400MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$ 7.94(2H, s, H-2', H-6'), 7.20(1H, s, H-7), 5.33(1H, d, J=1.7Hz, H-10b), 5.28(1H, d, J=7.3Hz, H-4a), 4.78(1H, dd, J=12Hz, 6.6Hz, H-4), 4.55(1H, t, J=9.8Hz, H-11a), 4.46(1H, t, J=8.8Hz, H-11b), 4.17(1H, t, J=9.2Hz, H-2), 4.36(1H, ddd, J=2.5Hz, 1.5Hz, H-3)。 <sup>13</sup>C NMR(100.6MHz C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$ 81.16(C-2), 71.69(C-3), 75.39(C-4), 80.66(C-4a), 164.35(C-6), 119.51(C-6a), 111.35(C-7), 152.78(C-8), 142.16(C-9), 149.34(C-10), 116.42(C-10a), 74.30(C-10b), 64.48(C-11), 60.36(OCH<sub>3</sub>), 120.85(C-1'), 110.49(C-2', 6'), 147.70(C-3', 5'), 141.35(C-4'), 167.32(C-7')。上述数据与文献(Takashi Yoshida 等, 1982)相符, 但未做全指定, 我们对上述数据做了归宿。化合物 B 的结构为 11-O-galloyl bergenin。



**化合物 C:** 黄色针状 ( $\text{CHCl}_3$ ). mp.  $180 \sim 183^\circ\text{C}$ . FAB-MS( $m/z$ ): 449(70%),  $\text{M}^+448(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11})^+$ ,  $302(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7)^+(100\%)$ ,  $146(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)^+(10\%)$ .  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, DMSO):  $\delta 7.27(1\text{H}, \text{dd}, J=8.4\text{Hz}, 2.5\text{Hz}, \text{H}-6')$ ,  $7.26(1\text{H}, \text{d}, J=2.3\text{Hz}, \text{H}-2')$ ,  $6.86(1\text{H}, \text{d}, J=8.0\text{Hz}, \text{H}-5')$ ,  $6.39(1\text{H}, \text{d}, J=1.6\text{Hz}, \text{H}-8)$ ,  $6.20(1\text{H}, \text{d}, J=1.6\text{Hz}, \text{H}-6)$ ,  $5.25(1\text{H}, \text{rha}-\text{C}-1'')$ ,  $0.80(3\text{H}, \text{d}, J=5.6, \text{rha}-\text{C}-6'')$ .  $^{13}\text{C}$  NMR(400MHz, DMSO),  $\delta 156.44(\text{C}-2)$ ,  $134.26(\text{C}-3)$ ,  $177.74(\text{C}-4)$ ,  $161.29(\text{C}-5)$ ,  $98.63(\text{C}-6)$ ,  $164.15(\text{C}-7)$ ,  $93.65(\text{C}-8)$ ,  $157.26(\text{C}-9)$ ,  $104.10(\text{C}-10)$ ,  $121.08(\text{C}-1')$ ,  $115.68(\text{C}-2')$ ,  $145.17(\text{C}-3')$ ,  $148.40(\text{C}-4')$ ,  $115.44(\text{C}-5')$ ,  $120.79(\text{C}-6')$ ,  $101.84(\text{rha}-\text{C}-1'')$ ,  $70.52(\text{rha}-\text{C}-2'')$ ,  $70.42(\text{rha}-\text{C}-3'')$ ,  $71.25(\text{rha}-\text{C}-4'')$ ,  $70.03(\text{rha}-\text{C}-5'')$ ,  $17.42(\text{rha}-\text{C}-6'')$ . 以上数据与文献值(Markham 等, 1976)一致, 化合物 C 为槲皮素鼠李糖甙(querctin-3-O-rhamnopyranside).

**化合物 D:** 桔黄色片状结晶 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). mp  $199 \sim 200^\circ\text{C}$ . FAB-MS( $m/z$ ): 465(15%),  $\text{M}^+464(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12})^+$ ,  $318(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8)^+(21\%)$ ,  $146(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)^+$ .  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, DMSO):  $\delta 6.88(2\text{H}, \text{s}, \text{H}-2', 6')$ ,  $6.37(1\text{H}, \text{d}, J=2.0\text{Hz}, \text{H}-8)$ ,  $6.19(1\text{H}, \text{d}, J=2.0\text{Hz}, \text{H}-6)$ ,  $5.19(1\text{H}, \text{rha}-\text{C}-1'')$ ,  $0.83(3\text{H}, \text{d}, J=6.0\text{Hz}, \text{rha}-\text{C}-6'')$ .  $^{13}\text{C}$  NMR(400MHz, DMSO):  $\delta 157.46(\text{C}-2)$ ,  $134.35(\text{C}-3)$ ,  $177.77(\text{C}-4)$ ,  $161.33(\text{C}-5)$ ,  $98.71(\text{C}-6)$ ,  $164.35(\text{C}-7)$ ,  $93.63(\text{C}-8)$ ,  $156.46(\text{C}-9)$ ,  $104.04(\text{C}-10)$ ,  $119.71(\text{C}-1')$ ,  $107.99(\text{C}-2')$ ,  $145.79(\text{C}-3')$ ,  $136.53(\text{C}-4')$ ,  $145.79(\text{C}-5')$ ,  $107.99(\text{C}-6')$ ,  $101.96(\text{rha}-\text{C}-1'')$ ,  $70.52(\text{rha}-\text{C}-2'')$ ,  $70.50(\text{rha}-\text{C}-3'')$ ,  $71.39(\text{rha}-\text{C}-4'')$ ,  $70.05(\text{rha}-\text{C}-5'')$ ,  $17.49(\text{rha}-\text{C}-6'')$ . 该数据与文献值(Markham 等, 1978)符合, 与我们的标准品对照一致. 化合物 D 为杨梅甙(myricetin-3-O-rhamnopyranside).

**致谢** 植物样品为我室沈月毛助研协助采集, 物理仪器组测试  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FAB-MS.

## 参考文献

- 中国科学院昆明植物研究所编, 1991. 云南植物志第 5 卷. 北京: 科学出版社, 179
- 中国科学院昆明植物研究所编, 1984. 云南种子植物名录. 上册, 昆明: 云南人民出版社, 666
- Fumio Hashimoto, Gen-ichiro Nonaka, Itsuo Nishioka, 1989. Tannins and Related Compounds. XC.

8-C-Ascorbyl (-)-Epigallocatechin 3-O-Gallate and Novel Dimeric Flavan-3-ols, Oolonghomobisflavans A and B, from Oolong Tea (3). *Chem Pharm Bull* **37**(12): 3255~3263

Takashi Yoshida, Kaoru Seno, Yukiko Takama *et al*, 1982. Bergenin derivatives from *Mallotus japonicus*.

*Phytochemistry*, **21**(5):1180~1182

Markham K R, Ternai B, 1976.  $^{13}\text{C}$  NMR of flavonoids- II. *Tetrahedron*, **32**: 2607~2612

Markham K R, Ternai B, Stanlty R, *et al*, 1978.  $^{13}\text{C}$  NMR studies of flavonoids III. *Tetrahedron*, **34**: 1389~1397